

This international application for which the EPO is a designated office has not been republished by the EPO according to article 158 (1) EPC.

ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/031356 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03B 5/02,
C03C 3/097, 4/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11007

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2002 (01.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 49 309.6 2. Oktober 2001 (02.10.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA): SCHOTT GLASS [DE/DE]; Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstr. 10 (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRENITSKI, Stephen [US/US]; 1105 Quarry Road, Old Forge, PA 18518 (US). KIEFFER, Werner [DE/DE]; Jupiter Weg 19, 55126

Mainz (DE). NÜTTGENS, Sybill [DE/DE]; Sandweg 9, 60316 Frankfurt (DE). LEISTER, Michael [DE/DE]; Am Wäldchenloch 9, 55257 Budenheim (DE). OHM-STEDE, Volker [DE/DE]; An den Frankengräbern 13, 55129 Mainz (DE). KOLBERG, Uwe [DE/DE]; Henry-Moisand-Strasse 19a, 55124 Mainz (DE). SCHNABEL, Roland [DE/DE]; Breckenheimer Strasse 71, 65719 Hofheim (DE).

(74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach, Kramer & Partner GbR, Alexandrastr. 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/031356 A1

(54) Title: HIGHLY PURE BIOACTIVE GLASS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HOCHREINES BIOAKTIVES GLAS SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a highly pure bioactive glass having the following composition: 35-86 wt. % SiO₂; 5.5 - 35 wt. % Na₂O, 4-46 wt. % CaO, 1-15 wt. % P₂O₅, 0.05-15 wt. % other additives. The invention also relates to a method for the production of said highly pure bioactive glass, wherein said glass is produced in a skull crucible by means of high-frequency heating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochreines bioaktives Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew.-%: SiO₂ 35-86 Na₂O 5,5-35 CaO 4-46 P₂O₅ 1-15 weitere Zusatzstoffe 0,05-15 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, bei welchem das Glas in einem mit Hochfrequenz beheizten Skull-Tiegel hergestellt wird.

Hochreines bioaktives Glas sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hochreines bioaktives Glas sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Unter bioaktiven oder auch biokompatiblen Werkstoffen versteht man solche, die in biologischer Umgebung wie Knochen, Gelenken, Zähnen aber auch Haut oder Haaren bioverträglich sind und sich der Umgebung funktional anpassen. Unter bioaktive Werkstoffe fallen auch bioaktive Gläser, die im allgemeinen eine Zusammensetzung in Gew.-% von:

SiO ₂	40 - 86
Na ₂ O	0 - 35
CaO	4 - 46
P ₂ O ₅	1 - 15

aufweisen.

Derartige bioaktive Gläser sind beispielsweise in 'An Introduction to Bioceramics', L. Hench und J. Wilson, eds. World Scientific, New Jersey (1993) beschrieben.

Für viele Anwendungen im medizinischen und kosmetischen Bereich werden vorzugsweise bioaktive Gläser genommen, die einen erhöhten Alkaligehalt aufweisen. Mit diesen Gläsern werden verschiedene Effekte erreicht, wie antimikrobielle Wirkung, in wäßriger Umgebung gezieltes und durch die anderen Glaskomponenten wie zusätzlichen multivalenten Metallionen, einstellbares Auflösungsvermögen oder Repolymerisation der Polykieselsäure an der Oberfläche bei schwach alkalischem pH-Wert. Gläser mit diesen Wirkungen weisen im allgemeinen die folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) auf:

SiO ₂	40 - 68
Na ₂ O	5 - 30
CaO	10 - 35
P ₂ O ₅	1 - 12

Zusätzlich oder auch im Austausch mit Einzelkomponenten können je nach Anwendung auch weitere Komponenten wie CaF₂, B₂O₃, Al₂O₃, MgO oder K₂O enthalten sein, wobei deren Gehalte meist zwischen 0 und 10 Gew% liegen kann.

Ein bekanntes bioaktives Glas hat beispielsweise eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von

SiO ₂	45
Na ₂ O	24,5
CaO	24,5
P ₂ O ₅	6

Bei diesen biologisch aktiven Gläsern beruht die Löslichkeit oder Aufbrechen des SiO₂-Netzwerkes auf dem eingestelltem Na₂O- und CaO-Anteil wobei die hohe Bioaktivität auf dem hohen CaO- und P₂O₅-Anteil beruht, der zur Ausbildung einer

Hydroxylcarbonat-Apatitschicht führt. Die Schicht fordert die Wechselwirkung mit der biologischen Umgebung.

Bioaktive Gläser werden normalerweise in Pulverform
5 hergestellt und eingesetzt, wobei die mittlere Partikelgröße
(gemessen mit Lichtstreuungsmethoden) vorzugsweise $< 90 \mu\text{m}$,
in besonderen Fällen $< 20 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt bei $< 5 \mu\text{m}$
liegt. Mit kleiner werdenden Teilchengröße steigt die
aktive spezifische Oberfläche des Pulvers an, so dass auch
10 hiermit der Grad der Wechselwirkung gesteuert werden kann.

Hergestellt werden derartige Gläser über ein
diskontinuierliches Schmelzverfahren bei Schmelztemperaturen
zwischen 1250°C und 1400°C meist aus Oxiden oder Karbonat-
15 Verbindungen als Ausgangsstoffen.

In US 6,051,247 und WO 94/04657 ist die Herstellung wie folgt
beschrieben. Die Ausgangsstoffe (SiO_2 , Na_2O , P_2O_5 , CaO) werden
in einem Plastikbehälter in einer Kugelmühle 4 Stunden
20 gemischt. Die hergestellte Mischung wird dann in einem
Platintiegel bei 1350°C erschmolzen und 24 h homogenisiert.
Das geschmolzene Glas wird danach in destilliertes,
deionisiertes Wasser ausgegossen, um eine Glasfritte zu
erhalten. Die Fritte wird dann in einem Mörser mit einem
25 Pistill zerrieben und mittels ASTM Sieben gesiebt, um die
erforderliche Partikelgrößenverteilung herzustellen.

Diese Schmelzverfahren beinhalten insbesondere für ein
bioaktives Glas gravierende Nachteile. Das korrosive
30 Verhalten der bioaktiven Gläser der aufgeführten
Zusammensetzungen führt zur starken Auflösung der Platins im
Schmelztiegel und es können Platinpartikel in das Glas
kommen. Platin kann insbesondere bei bioaktiven Anwendungen
zu unerwünschten Nebenwirkungen führen.

Das diskontinuierliche Schmelzverfahren führt insbesondere bei Gläsern mit verdampfbaren Komponenten wie beispielsweise Alkali nicht nur zu Verschiebungen der Zusammensetzung
5 sondern auch zu Inhomogenitäten innerhalb des Schmelztiegels. Da die Wirksamkeit der bioaktiven Gläser wesentlich von der Konstanz der Zusammensetzung und den Verhältnissen der Anteil $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ und $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ abhängt, sind Verschiebungen innerhalb der festgelegten Anteile nicht zu tolerieren.

10

Eine diskontinuierliche Tiegelschmelze ist für eine industrielle Produktion unerwünscht, wenn ein kontinuierlicher Produktionsprozess ohne Zusammensetzungsschwankungen angestrebt wird.

15

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein bioaktives Glas zur Verfügung zu stellen, das die für die jeweiligen biologischen Anwendungen erforderliche Reinheit besitzt.

20 Die Aufgabe wird durch ein hochreines bioaktives Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew.% gelöst:

SiO_2	35 - 86
Na_2O	5,5 - 35
CaO	4 - 46
P_2O_5	1 - 15
weitere Zusatzstoffe	0,05 - 15

wobei das Glas in einem mit Hochfrequenz beheizten Skull-
25 Tiegel hergestellt wird.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 2 bis 13 weiter gelöst.

Die bioaktiven Gläser können aufgrund ihrer extrem hohen Aggressivität nicht mit den herkömmlichen Schmelzmethoden in einem kontinuierlichen und stabilen Schmelzprozess sowie mit der erforderlichen Reinheit geschmolzen werden.

5

Die zum Schmelzen von technischen Gläsern verwendeten Feuerfest-Materialien aus Al_2O_3 oder ZrO_2 wie auch die zum Schmelzen von optischen Gläsern verwendeten Platin- oder Quarzglas-Schmelzgefäße eignen sich nicht für eine dauerhaft und damit stabile Produktion von hochreinen bioaktiven Gläsern.

Zum Schmelzen von Gläsern werden meistens keramische feuerfest Materialien eingesetzt. Besonders bewährt haben sich feuerfeste Keramiken aus Al_2O_3 und ZrO_2 . Diese Feuerfestmaterialien werden von den bioaktiven Gläsern, die SiO_2 , Na_2O , CaO und P_2O_5 enthalten sehr stark angegriffen und korrodiert.

Für viele Anwendungen der bioaktiven Gläser darf der Gehalt an Aluminium oder an Zirkon bestimmte Grenzen nicht überschreiten. Durch die starke Korrosion der Schmelztiegel werden diese Grenzen jedoch meist überschritten.

Der Tiegel wird durch den starken Angriff durch das bioaktive Glas nach wenigen Tagen unbrauchbar, weil er vollständig durchkorrodiert ist. Tiegel aus diesen Feuerfest-Materialien können nur für extrem kurze Schmelzperioden beziehungsweise diskontinuierliche Schmelzen mit nachfolgendem Neuaufbau eingesetzt werden.

Bioaktive Gläser sind gegenüber Schmelzaggregaten aus Platin oder Platinlegierungen so aggressiv, dass die geschmolzenen Gläser entweder graustichig von dem gelösten Platinmetall oder stark gelbstichig von den gelösten Platin-Ionen sind,

falls die Schmelze in stark oxidierender Atmosphäre durchgeführt wird. Für einige Anwendungen kann der hohe Platingehalt in den bioaktiven Gläsern stören, da aus der Chemie bekannt ist, dass Platin für viele chemische Reaktionen als Katalysator wirksam ist. Darüber hinaus führt die hohe Platinkorrosion bereits nach sehr kurzer Zeit zur starken Korrosion des Platintiegels. Ein Weiterschmelzen ist aus Sicherheitsgründen unmöglich. Zu den ständigen hohen Umbau- und Ausfall-Kosten kommen noch die sehr hohen Kosten für das Platin und die Wiederherstellung der Platingeräte.

Für die Herstellung von hochreinen optischen Gläsern werden bevorzugt Schmelztiegel aus Quarzglas verwendet. Es hat sich gezeigt, dass Biogläser der oben genannten Zusammensetzung auch das Quarzglas so stark angreifen, dass bereits nach wenigen Stunden bis maximal Tagen der Quarzgastiegel aufgelöst ist. Da sich das SiO_2 in der Glasschmelze auflöst ist die Herstellung eines Glases konstanter Zusammensetzung nur schwer möglich. Selbst mit Tiegeln aus Quarzglas können nur extrem kurze Schmelzperioden oder sogar nur diskontinuierliche Schmelzen mit den damit verbundenen hohen Schmelzkosten durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß können bioaktive Gläser trotz der extrem hohen Aggressivität in einem stabilen Schmelzprozess in hochreiner Form hergestellt werden.

Schmelzen von Gläsern und Kristallen mit Hochfrequenz in einem Skull-Tiegel wird in erster Linie für hochschmelzende Kristalle, wie ZrO_2 oder hochschmelzende Gläser, eingesetzt. An den wassergekühlten Metallrohren, die den Skull-Tiegel bilden, wird ein Skull aus dem zu schmelzenden Kristall oder Glas gebildet. Bei hochschmelzenden Kristallen wie ZrO_2 entsteht eine relativ dicke Skullschicht aus schwach versintertem Pulver aus ZrO_2 -Kristallen. Auch hochschmelzende

Gläser bilden noch eine relativ dicke Skullschicht. Bei niedrig schmelzenden Gläsern wird diese Skullschicht dünner und die Gefahr einer Reaktion der Schmelze mit den Metallrohren des Skull-Tiegels wird immer größer.

5

Es ist daher zu erwarten, dass es bei den extrem aggressiven bioaktiven Gläsern wegen der dünnen Skullschicht zu einer Korrosion und damit zu einer Zerstörung der Skull-Tiegel kommt.

10

Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass die aggressive Glasschmelze der bioaktiven Gläser durch die Skullschicht hindurch die Metallrohre, die den Skull-Tiegel bilden, angreifen kann. Dieser Angriff führt in der Regel nicht zur Zerstörung der Metallrohre sondern kann sogar zur gezielten Anreicherung der Glasschmelze verwendet werden. Hierdurch ist beispielsweise eine erwünschte Blaufärbung oder antimikrobielle Wirkung erreichbar.

20 Im Gegensatz zu den sehr hochschmelzenden Kristallen kann es bei Gläsern zu Überschlägen in der Glasschmelze kommen, die ebenfalls zur Zerstörung der Skull-Tiegel führen können. Diese Überschläge können jedoch vermieden werden, wenn die Metallrohre, die den Skull-Tiegel bilden, im Bereich des
25 Hochfrequenzfeldes kurzgeschlossen werden.

Als wassergekühlte Metallrohre des Skull-Tiegels werden meistens Kupferrohre eingesetzt. Das extrem aggressive bioaktive Glas greift das Kupferrohr durch die Skullschicht
30 hindurch an und färbt das Glas grün oder blau je nach Oxidationszustand des Glases. Die Menge an Kupfer, die in das bioaktive Glas eindiffundiert ist sehr gering und liegt im ppm-Bereich. So wurden beispielsweise 2 ppm in einem geschmolzenen bioaktiven Glas gemessen. Für einige
35 Anwendungen ist die Färbung des Glases nicht zu akzeptieren.

Für andere Anwendungen können die Kupfer-Ionen störend sein. Da das Kupfer antibakteriell ist, kann es in bestimmten Fällen jedoch toleriert oder sogar erwünscht sein. Der Einsatz der Kupferrohre als Skullmaterial ist somit stark von
5 der späteren Verwendung des geschmolzenen bioaktiven Glases abhängig.

Der Angriff der bioaktiven Gläser auf die Kupferrohre des Skull-Tiegels ist jedoch nicht so groß, dass es durch die
10 Korrosion zu einer Zerstörung der Rohre bei der Produktion kommt. Kupferrohre sind daher unter Berücksichtigung der Einschränkungen bezüglich Reinheit der Glasschmelze für die Produktion von bioaktiven Gläsern geeignet.

15 Neben dem Skull-Tiegel aus Kupferrohren wurden auch Skull-Tiegel aus Edelstahlrohren untersucht. Die Verfärbung der bioaktiven Gläser ist beim Einsatz von Edelstahlrohren deutlich geringer. Die Mengen an gelösten CoO und Cr_2O_3 liegen unter 1 ppm und von NiO unter 5 ppm unter den
20 jeweiligen Nachweisgrenzen der angewendeten Analysenverfahren. Die Menge an Fe_2O_3 , die aus den Edelstahlrohren herausgelöst wird, liegt deutlich unter der Menge an Fe_2O_3 , die durch das Gemenge eingebracht wird.

25 Es wurden auch Skull-Tiegel aus Platinrohren geprüft. Im Gegensatz zu den Schmelzen, die in Platintiegel durchgeführt wurden, konnten bei Skull-Tiegel-Schmelze keine Verunreinigungen der Glasschmelze oder eine Korrosion der Platinrohre festgestellt werden. Da das Platin edler ist als
30 Edelstahl und Kupfer, ist auch der Angriff der Biogläser auf das Platin noch geringer als auf diese.

Für sehr strenge Anforderungen bezüglich Schwermetalle in den bioaktiven Gläsern kann auch ein Skull-Tiegel aus
35 Aluminiumrohren eingesetzt werden. In den geschmolzenen

bioaktive Gläsern kann über die Menge an Aluminium hinaus, die durch die Rohstoffe eingetragen wird, kein zusätzliches Aluminium nachgewiesen werden.

- 5 Für höchste Reinheitsanforderungen wurde ein Skull-Tiegel getestet, dessen wassergekühlte Metallrohre mit Kunststoff überzogen waren. Diese Rohre werden von den bioaktiven Gläsern nicht angegriffen. Es war weder eine Veränderung der Glasschmelze noch eine Korrosion der mit Kunststoff
10 überzogenen Metallrohre festzustellen.

- Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist die extrem aggressiven bioaktiven Gläser in Hochfrequenz beheizten Skull-Tiegeln zu schmelzen. Um die
15 unterschiedlichen Reinheitsanforderungen der verschiedenen bioaktiven Gläser sicher zu stellen, stehen erfindungsgemäß Skull-Tiegel mit Metallrohren aus unterschiedlichen Materialien zur Verfügung.

- 20 Um Gläser mit Hochfrequenz schmelzen zu können, müssen die Gläser eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, damit mit Hochfrequenz angekoppelt wird. Die Energiemenge, die durch die Hochfrequenz in die Glasschmelze eingebracht wird, muss größer sein, als die Wärmemenge, die der
25 Glasschmelze durch Wärmeabstrahlung von der Oberfläche oder durch Wärmeabfuhr durch die wassergekühlten Metallrohre entzogen wird. Neben der elektrischen Leitfähigkeit der Gläser spielen daher auch andere Faktoren für das Schmelzen mit Hochfrequenz in Skull-Tiegel eine wichtige Rolle, wie zum
30 Beispiel die Geometrie, das Volumen oder der Aufbau des Schmelztiegels sowie die Materialien der Metallrohre der Skull-Tiegel.

- So wurde gefunden, dass die Skull-Tiegel mit den
35 verschiedenen Metallrohren einen unterschiedlichen

Energiebedarf für das Schmelzen des Glases aufweisen. Unter gleichen Bedingungen weisen der Kupfer-Skull und der Aluminium-Skull mit 9 kW und 7 kW eine niedrigere Generatorverlustleistungen auf, als der Edelstahl-Skull oder
5 der mit Kunststoff überzogene Edelstahl-Skull, die mit 15 kW und 14 kW Generatorverlustleistung bei gleichen Abmessungen des Skull-Tiegels deutlich schlechter sind.

Besonders bei sehr schwierig zu schmelzenden Gemengen ist es
10 wichtig, möglichst hohe Generatorleistungen zu erreichen. Sofern es die Reinheitsanforderungen zulassen, sind daher Skull-Tiegel aus Kupferrohren vorzuziehen. Skull-Tiegel aus Aluminiumrohren weisen die gleichen niedrigen
Verlustleistungen auf und sind bezüglich Reinheit in den
15 meisten Fällen besser. Sie haben aber den Nachteil, dass ihre Herstellung recht schwierig ist.

Wie bereits erwähnt, müssen Gläser eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bei der Schmelztemperatur besitzen
20 um sie mit Hochfrequenz schmelzen zu können. Diese Anforderung erfüllen nicht alle bioaktiven Gläser, sondern nur die erfindungsgemäßen Gläser.

Die elektrische Leitfähigkeit der bioaktiven Gläser wird im
25 wesentlichen durch den Alkaligehalt, also durch den Na_2O -Gehalt bestimmt.

Bioaktive Gläser können auch als antimikrobiell wirkendes Glas eingesetzt werden. Diese Gläser enthalten vorzugsweise
30 Silber- und/oder Kupfer-Ionen. Sie können aber auch andere Ionen wie Zink, Zinn, Wismut, Cer, Nickel oder Kobalt oder Kombinationen dieser Ionen enthalten. Die Anteile dieser Ionen können zwischen 0.5 und 15.0 Gew.-% betragen.

Die elektrische Leitfähigkeit der bioaktiven Gläser wird durch die einwertigen Ionen des Silbers und Kupfers erhöht. Beide Elemente sind bezüglich elektrischer Leitfähigkeit mit dem Natrium zu vergleichen. Die Summe aus Na_2O , Ag_2O und Cu_2O ist bevorzugt größer/gleich 6%. Mit der Zusammensetzung kann das Glas mit Hochfrequenz geschmolzen werden. Die zweiwertigen Ionen tragen ebenfalls zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei, aber in einem deutlich geringeren Maß.

10

Es wurden verschiedene Zusammensetzungen des bereits beschriebenen bioaktiven Glases erschmolzen, um speziell die Glaszusammensetzungen zu ermitteln, die mittels der HF-Technologie herstellbar sind. Dabei verwendete man einen Tiegel, der von einer HF-Spule umschlossen ist und durch einen HF-Generator beheizt wird. Die Zusammensetzungen der mittels der HF-Technik geschmolzenen Gläser zeigt die folgende Tabelle, wobei sowohl eine Schmelze ohne Na_2O und mit nur 5 Gew. % Na_2O nicht ausreichend koppelt, daher die Leitfähigkeit dieser Gläser nicht ausreicht, um mit der HF-Technologie die benötigte Wärmemenge in das Glas einzubringen.

Folgende Ergebnisse der Versuche zur Einschränkung des Zusammensetzungsbereiches wurden erhalten. Die Zusammensetzung: 33 Gew.% CaO ; 9 Gew.% P_2O_5 und 58 Gew.% SiO_2 lässt sich nicht mit Hochfrequenz schmelzen.

Gemenge				Koppelverhalten	Schmelze
Na_2O	SiO_2	CaO	P_2O_5		
[Gew. %]	[Gew. %]	[Gew. %]	[Gew. %]		
11,5	58	24,5	6,0	HF-Ankopplung	S1
8	61,5	24,5	6,0	HF-Ankopplung	S2

6,6	62,8	24,6	6,0	HF-Ankopplung	S3
6,6	55,7	30,3	7,4	HF-Ankopplung	S4
5,1	64,3	24,6	6,0	keine HF- Ankopplung	S5
0	58	33	9	keine HF- Ankopplung	S6

Überraschend wurde von den Erfindern festgestellt, dass nicht nur der Na_2O -Gehalt in der Schmelze für das Koppelverhalten wichtig ist, sondern das ein Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ das
5 Koppelverhalten des Glases am besten widerspiegelt. Die nächste Tabelle zeigt die Reihenfolge der Schmelze nach dem Koppelverhalten und dazu das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

HF-Kopplung	Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$
S1 (sehr gut)	0,30
S4	0,25
S2	0,22
S3	0,20
S5 (nicht)	0,17
S6 (nicht)	0,16

Aus diesem Ergebnis geht hervor, dass für eine ausreichende HF-Ankopplung der Schmelze das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ mindestens 0,18 betragen muss.

Die benötigte Leitfähigkeit der Gläser für das Aufschmelzen in einer HF-Schmelzanlage kann sich für verschiedene Anlagen unterscheiden. Die Konstanz der Zusammensetzung der bioaktiven Gläser hängt wesentlich davon ab, ob es beim Einschmelzen zur Verstaubungen des Gemenges oder beim Schmelzvorgang zur Verdampfung von Glasbestandteilen aus der Glasoberfläche kommt. Für die bioaktiven Gläser müssen aufgrund der geforderten hohen Reinheit im allgemeinen synthetische Rohstoffe eingesetzt werden, die zum Teil stark zur Verstaubung neigen.

Bei einem Vergleichsversuch wurde für die Zusammensetzung: Na_2O : 24.5 Gew.%, CaO : 24.5 Gew%; P_2O_5 : 6.0 Gew.%; SiO_2 45.0 Gew.% bei der Verwendung von Gemenge 1 mit Natriumhydrogencarbonat, Calciumcarbonat, Monocalciumphosphat und Quarzmehl eine Verstaubungsrate von .1,04 g/h pro normierte Fläche gefunden. Bei Gemenge 2 wurde Kalk (hergestellt für optische Gläser) anstelle von Calciumcarbonat und Natriummetaphosphat anstelle von Monocalciumphosphat eingesetzt, dadurch konnte die

Verstaubung auf 0.48 g/h pro normierter Fläche erniedrigt werden.

Neben der Reinheit der Glasschmelze und der Konstanz der
5 Zusammensetzung spielt auch die Wirtschaftlichkeit der
Glaserstellung eine wichtige Rolle.

Die bioaktiven Gläser können erfindungsgemäß sowohl
diskontinuierlich als auch kontinuierlich hergestellt werden,
10 da der Angriff der bioaktiven Gläser auf die Skull-Tiegel so
gering ist, dass die Standzeit der Tiegel durch die Korrosion
nicht beeinflusst wird. Wird das bioaktive Glas im weiteren
Prozess zu Glaspulver vermahlen, dann braucht die
Glasschmelze nicht geläutert werden.

15 In einem diskontinuierlichen Schmelzprozess kann die
Glasschmelze nach dem Einschmelzen durch einen Bodenablass
ausgegossen werden. Die Glasschmelze muss nach dem
Einschmelzen keinem zusätzlichen Homogenisierungsprozess
unterworfen werden, da die Glasschmelze durch die sehr starke
20 Konvektion die in dem Skull-Tiegel herrscht sehr gut
homogenisiert wird.

Für die kontinuierliche Schmelze hat sich erfindungsgemäß als
besonders vorteilhaft erwiesen, die Glasschmelze in dem
25 Skull-Tiegel durchzuführen, bei dem der Schmelzbereich durch
eine Brücke aus wassergekühlten Metallrohre unterteilt ist,
wobei die Brücke nur in den oberen Teil der Glasschmelze
hinein ragt. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, dass
das Gemenge, das auf der einen Hälfte auf die Schmelze
30 aufgelegt wird, durch die Konvektion zunächst nach unten
gezogen und dabei rasch aufgeschmolzen wird, um dann in der
anderen Hälfte bei der das Glas oben abgezogen wird,
aufzusteigen.

Zur weiteren Verbesserung des Durchsatzes, kann erfindungsgemäß der Einschmelzprozess durch das Einleiten eines Gases von unten in die Glasschmelze beschleunigt werden. Bei dem durch eine Brücke unterteilten Skull-Tiegel
5 wird das Bubbling-Gas in den Teil eingeleitet in den das Gemenge eingelegt wird. Durch das Bubbling mit einem Gas wie zum Beispiel einem O₂-Gas; einem Inertgas wie N₂-Gas oder einem Edelgas wie He- oder Ar-Gas kann die Einschmelzleistung um den Faktor ≥ 2 erhöht werden.

10

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung besteht aus Fig. 1.

Figur 1 zeigt den Aufbau eines Skull-Tiegels.

15 Im einzelnen werden gezeigt eine Einlegeöffnung (1), ein Wannenbrenner (2), ein Überlaufbrenner (Quarzglas) (3), eine Brücke (4), ein Auslauf (5), eine Schmelze (6), ein Skultiegel (7), eine HF-Spule (8), Quarzalbodenplatte (9), Bubblingdüse (10) und eine gekühlte Bodenplatte (11).

20

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Hochreines bioaktives Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew. %:

SiO ₂	35 - 86
Na ₂ O	5,5 - 35
CaO	4 - 46
P ₂ O ₅	1 - 15
weitere Zusatzstoffe	0,05 - 15

10

2. Bioaktives Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Glas in einem mit Hochfrequenz beheizten Skull-Tiegel hergestellt ist.

15

3. Bioaktives Glas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew. %:

20

SiO ₂	40 - 86
Na ₂ O	6,5 - 35
CaO	4 - 46
P ₂ O ₅	1 - 15

4. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas folgende Zusatzstoffe beinhaltet (in Gew.-%):

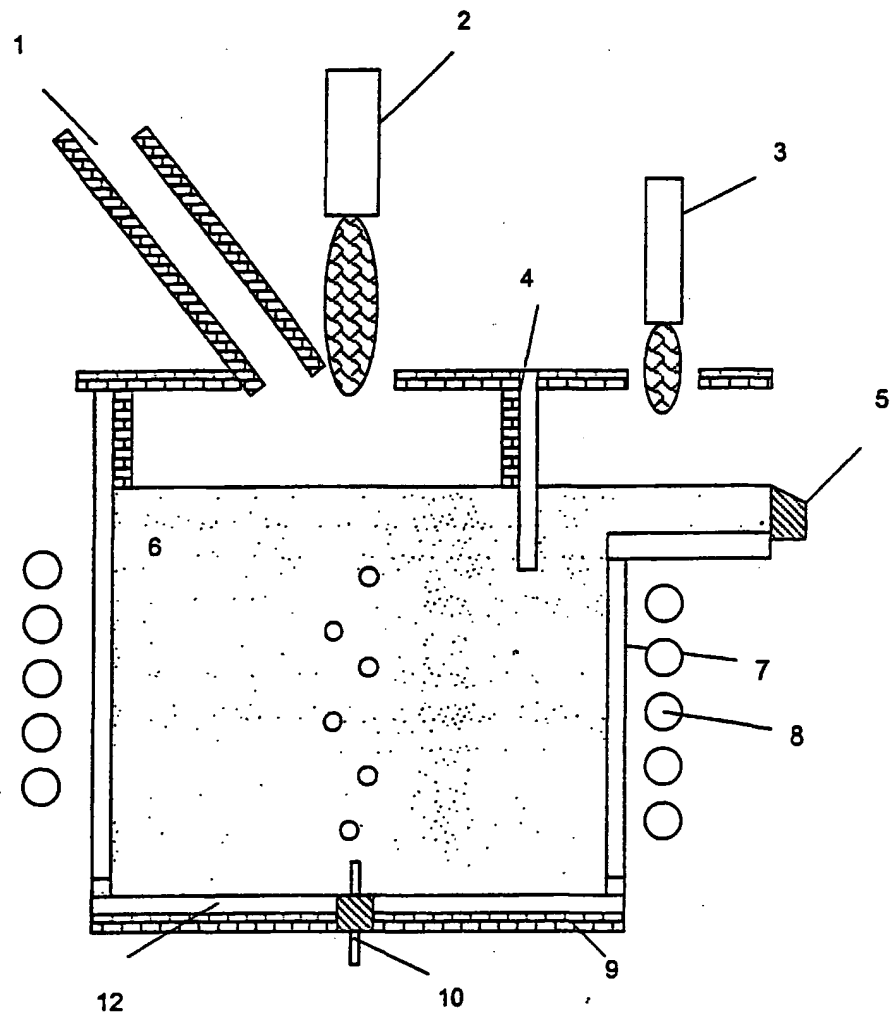
25

Ag ₂ O	0,05 - 15
Cu ₂ O	0,05 - 15
CuO	0,05 - 15
ZnO	0,05 - 15
SnO	0,05 - 15
Bi ₂ O ₃	0,05 - 15
Ce ₂ O ₃	0,05 - 15
NiO	0,05 - 15
CoO	0,05 - 15

5. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1
5 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe von Na₂O,
Ag₂O und Cu₂O \geq 6 Gew.% ist.
6. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von
10 Na₂O+P₂O₅ zu SiO₂ mindestens 0,18 Gew.-% beträgt.
7. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas in einem
kontinuierlichen Schmelzprozess hergestellt ist.
- 15 8. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas in einem
diskontinuierlichen Schmelzprozess hergestellt ist.
- 20 9. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1
bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wassergekühlten
Metallrohre, die den Skull-Tiegel bilden, aus Kupfer,
Edelstahl, Platinmetall, Platinlegierung oder
25 Aluminiummetall bestehen.

10. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wassergekühlten Metallrohre, die den Skull-Tiegel bilden, aus mit Kunststoff beschichteten Metallrohren bestehen.
11. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas in einem Skultiegel geschmolzen wird, bei dem das Gemenge oben aufgelegt und die Glasschmelze oben abgezogen wird und bei dem eine wassergekühlte, metallische Brücke in die Schmelze eintaucht und den Gemengebereich von dem Glasauslauf trennt.
12. Bioaktives Glas nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung im Einschmelzbereich durch Bubbling zusätzlich erhöht wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines bioaktiven Glases nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas in einem mit Hochfrequenz beheizten Skull-Tiegel hergestellt wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines bioaktiven Glases nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas eine homogene und konstante Zusammensetzung aufweist.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 02/11007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B5/02 C03C3/097 C03C4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 228 386 B1 (YANG SHIH-LIANG S) 8 May 2001 (2001-05-08) column 3, line 37 -column 4, line 34	1,3-6
Y	---	2,7-14
Y	WO 01 53222 A (KOLBERG UWE ;SCHOTT GLAS (DE); ZEISS STIFTUNG (DE); KUNERT-CHRISTI) 26 July 2001 (2001-07-26) page 3, line 5 -page 6, line 26	2,7-14
A	WO 01 14264 A (KOLBERG UWE ;RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT GLASS (DE); ZEISS STIFTUNG () 1 March 2001 (2001-03-01) page 7, line 9 -page 11, line 12	10,11
A	WO 93 17976 A (TURKU IMPLANT TEAM OY) 16 September 1993 (1993-09-16) the whole document	1-14

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2003

Date of mailing of the international search report

10/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat application No
PCT/EP 02/11007

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 01 14265 A (LENTES FRANK THOMAS ;KIEFER WERNER (DE); RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT) 1 March 2001 (2001-03-01) claims; figures</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 02/11007

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6228386	B1	08-05-2001	US 2001024662 A1	27-09-2001
WO 0153222	A	26-07-2001	DE 10002019 C1	15-11-2001
			AU 3167301 A	31-07-2001
			WO 0153222 A1	26-07-2001
			EP 1250294 A1	23-10-2002
WO 0114264	A	01-03-2001	DE 19939780 A1	22-02-2001
			AU 7409500 A	19-03-2001
			CN 1373739 T	09-10-2002
			WO 0114264 A1	01-03-2001
			EP 1206418 A1	22-05-2002
WO 9317976	A	16-09-1993	AU 3633893 A	05-10-1993
			WO 9317976 A1	16-09-1993
WO 0114265	A	01-03-2001	DE 19939772 C1	03-05-2001
			AU 6442400 A	19-03-2001
			CN 1367761 T	04-09-2002
			WO 0114265 A1	01-03-2001
			EP 1206417 A1	22-05-2002

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 02/11007

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03B5/02 C03C3/097 C03C4/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 228 386 B1 (YANG SHIH-LIANG S) 8. Mai 2001 (2001-05-08) Spalte 3, Zeile 37 -Spalte 4, Zeile 34	1,3-6
Y	---	2,7-14
Y	WO 01 53222 A (KOLBERG UWE ;SCHOTT GLAS (DE); ZEISS STIFTUNG (DE); KUNERT CHRISTI) 26. Juli 2001 (2001-07-26) Seite 3, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 26	2,7-14
A	WO 01 14264 A (KOLBERG UWE ;RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT GLASS (DE); ZEISS STIFTUNG () 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 7, Zeile 9 -Seite 11, Zeile 12	10,11
A	WO 93 17976 A (TURKU IMPLANT TEAM OY) 16. September 1993 (1993-09-16) das ganze Dokument	1-14

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bomme1, L

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internal Aktenzeichen

PCT/EP 02/11007

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 01 14265 A (LENTES FRANK THOMAS ;KIEFER WERNER (DE); RAEKE GUIDO (DE); SCHOTT) 1. März 2001 (2001-03-01) Ansprüche; Abbildungen</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen der selben Patentfamilie gehören

Internat. Identifizierung
PCT/EP 02/11007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6228386 B1	08-05-2001	US 2001024662 A1	27-09-2001
WO 0153222 A	26-07-2001	DE 10002019 C1	15-11-2001
		AU 3167301 A	31-07-2001
		WO 0153222 A1	26-07-2001
		EP 1250294 A1	23-10-2002
WO 0114264 A	01-03-2001	DE 19939780 A1	22-02-2001
		AU 7409500 A	19-03-2001
		CN 1373739 T	09-10-2002
		WO 0114264 A1	01-03-2001
		EP 1206418 A1	22-05-2002
WO 9317976 A	16-09-1993	AU 3633893 A	05-10-1993
		WO 9317976 A1	16-09-1993
WO 0114265 A	01-03-2001	DE 19939772 C1	03-05-2001
		AU 6442400 A	19-03-2001
		CN 1367761 T	04-09-2002
		WO 0114265 A1	01-03-2001
		EP 1206417 A1	22-05-2002